



Obtención de circonas estabilizadas (Ca,Mg-PSZ) nanocristalinas a partir de mezclas de dolomita y circonita monoclínica mediante molienda de alta energía

J. CARRETERO, M. A. SAINZ, S. SERENA, A. CABALLERO

Instituto de Cerámica y Vidrio, (C.S.I.C.), Cantoblanco, Madrid, Spain.

El objetivo del presente trabajo es la obtención de materiales cerámicos de circonita estabilizada (Ca,Mg-PSZ) nanocristalina mediante molienda de alta energía, a partir de circonita monoclínica comercial y una materia prima de alta pureza y bajo coste como es la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La molienda de alta energía de mezclas, especialmente en la que al menos uno de los componentes contenga un grupo carbonato, hidroxilo o se lleve a cabo en presencia de agua, se ha convertido en un método alternativo para obtener materiales nanocristalinos.

En este trabajo, mediante un molino de bolas de alta energía se han obtenido nanopartículas de circonita monoclínica y dolomita con un tamaño medio de cristalito de 20 ± 5 nm. A partir de estas se han preparado materiales cerámicos densos (98 % ρ/ρ_0) de circonita (Ca, Mg-PSZ) nanocristalina por sinterización a 1200° y 1300°C durante 18 y 48 minutos.

Palabras clave: circonita, dolomita, nanocristalino, molienda de alta energía, sinterización.

Stabilized zirconia (Ca, Mg-PSZ) nanocrystalline from dolomite and monoclinic zirconia by means of high-energy milling.

The objective of the present work is to obtain ceramic materials of stabilized zirconia (Ca,Mg-PSZ) nanocrystalline by means of high-energy milling, starting from monoclinic zirconia and a raw material of high purity and low cost like the dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). The high-energy milling of mixtures, especially in those that at least one of the components contains a carbonate or hydroxyl group or it is carried out in presence of water, it has become an alternative method to obtain nanocrystalline materials.

In this work using high-energy ball-milling, nanoparticles of monoclinic zirconia and dolomite have been obtained with a average size of crystallite about 20 ± 5 nm. Starting from these, dense stabilized zirconia (Ca,Mg-PSZ) nanocrystalline materials have been obtained (98 % ρ/ρ_0) for sintering at 1200°-1300°C during 18-48 minutes.

Key words: zirconia, dolomite, nanocrystalline, high-energy milling, sintering.

1. INTRODUCCIÓN

Los cambios producidos en la última década en Ciencia y Tecnología de Materiales, y en especial en el diseño y producción de materiales cerámicos avanzados, han estado ligados a la utilización de materias primas naturales o de síntesis con granulometrías ultrafinas, del orden del nanómetro (10^{-9} m), y más íntima y homogéneamente mezcladas, para la obtención de materiales cerámicos "nanocristalinos"(1). En la actualidad existe un interés creciente en el estudio y procesamiento de este tipo de materiales, diseñados intencionadamente con una o más dimensiones por debajo de 100 nm, debido a la observación en ellos de unas propiedades nuevas y/o superiores a las existentes a escala micrométrica (conductividad térmica extremadamente baja, alta refractariedad, aumento de la resistencia a la fractura por fatiga, alta dureza, superplasticidad, etc.)(2,3).

Estos materiales cerámicos nanocristalinos pueden presentar microestructuras con precipitados ultrafinos dispersos en una matriz o en los límites de grano (nanocompuestos), fases simples enteramente compuestas de granos ultrafinos o conteniendo más de una fase en la que los granos de todas las fases presentes sean menores de 100 nm (4).

La obtención de polvos nanoparticulados puede ser lle-

vada a cabo por: síntesis química por precipitación de una solución, CVD, etc.; síntesis termo-física dominada por la técnica de condensación de fase vapor, y síntesis mecánica por el método Mecano-Químico mediante molienda de alta energía(5-8). En esta última síntesis, tras el tratamiento mecánico de los polvos de uno o más componentes, se han observado fenómenos asociados a la "activación mecánica" que incluyen: la reducción del tamaño de partícula/cristalito y consecuentemente un aumento de la superficie específica, la amorfización de las fases cristalinas, creación de defectos estructurales, transformaciones de fase, transiciones orden-desorden, cristalización a partir de estados amorfos y reacciones químicas que han permitido el desarrollo de fases metaestables con propiedades físicas y químicas únicas. Las ventajas de la molienda de alta energía frente a reacciones de estado sólido convencionales y procesos químicos en disolución, se hallan en su capacidad para preparar directamente polvos nanoparticulados en grandes cantidades a temperatura ambiente a partir de materias primas de bajo costo, la utilización de equipos relativamente baratos y su simplicidad. En la actualidad este método es empleado en la obtención de diversos tipos de ma-

teriales cerámicos avanzados(9-12) y resulta particularmente eficaz en el procesamiento de polvos en presencia de agua o en los que al menos uno de los componentes sea un hidróxido, óxido, carbonato, nitrato, carburo, geles de óxidos hidratados e incluso complejos inorgánicos-orgánicos, debido al efecto activador que tiene sobre la superficie de las partículas(13-15).

En el caso de los materiales de ZrO_2 , la obtención y consolidación de polvos cerámicos nanoparticulados de ZrO_2 ha permitido fabricar materiales con microestructuras extremadamente homogéneas y densidades prácticamente teóricas(16), que presentan mejores propiedades a alta temperatura(17) que los micrométricos.

Entre las numerosas técnicas y métodos que permiten obtener polvos nanoparticulados de ZrO_2 , caben destacar las siguientes: síntesis de plasma por microondas(18), co-precipitación a partir de una solución(19), pirolisis(20), condensación de gas inerte(21) y sol-gel(22). No obstante, los procesos enumerados presentan parámetros de procesamiento muy críticos y son relativamente costosos por lo que se buscan alternativas más simples y económicas.

En el presente trabajo se propone utilizar un proceso de activación mecánica de los materiales de partida, mediante molienda de alta energía, para la obtención de circonita estabilizada (Ca,Mg-PSZ) nanocristalina a partir de circonita monoclinica comercial y de una materia prima natural de elevada pureza y bajo coste como es la dolomita. Esta última aportará simultáneamente CaO y MgO, conocidos óxidos estabilizadores de la ZrO_2 (23-25). La activación mecánica ejercida durante la molienda de alta energía, reduce el tamaño de partícula e introduce una alta concentración de defectos en el material (dislocaciones, límites de grano de alto ángulo, etc.)(5). Se consigue de esta manera activar el proceso de sinterización y consecuentemente reducir la temperatura y el tiempo necesario para densificar el material(26). La disminución de la temperatura de tratamiento proporciona un mayor control sobre el crecimiento de grano en el material densificado(27).

2. MATERIALES

Se ha empleado una circonita (ZrO_2) comercial de la marca Tosoh Co. (Japón) en forma de polvo atomizado, con estructura monoclinica. El análisis químico de las impurezas mayoritarias fue (% peso): 0.005 Al_2O_3 , 0.006 SiO_2 , 0.003 Fe_2O_3 y 0.016 Na_2O .

La dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) seleccionada fue suministrada por la empresa PRODOMASA (Coín, Málaga), en forma de polvo micronizado de elevada pureza. Su composición química fue (% peso): 47.70 CO_2 , 30.29 CaO, 22.05 MgO, 0.018 SiO_2 , 0.011 Al_2O_3 y 0.008 Fe_2O_3 .

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el fin de optimizar el tamaño de partícula y aumentar la reactividad química de los polvos de los materiales de partida durante la sinterización, se ha sometido a los mismos por separado a una molienda de alta energía en un molino de atrición en vía húmeda. El molino de atrición empleado tiene las siguientes características técnicas: capacidad útil de 170 ml, velocidad de rotación de 1350 rpm y una potencia de 0.1 Kw. El medio de molienda fue alcohol isopropílico y las bolas em-

pleadas fueron de Y-PSZ (Tosoh Co.) con 1 mm de diámetro. La relación en volumen de producto/bolas fue 1:10 y el tiempo de molienda empleado fue de 50 h. Los polvos molidos una vez secados y tamizados se caracterizaron mediante: análisis granulométrico en un analizador de pulso láser de la marca Malvern (modelo Mastersizer), medidas de superficie específica (B.E.T.), difracción de rayos X (DRX) en un Difractómetro Siemens (modelo D 5000), con radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) a una velocidad de barrido de $0.05^\circ 2\theta$ y un voltaje de excitación del ánodo de 50KV, y microscopía electrónica de transmisión (MET) en un microscopio analítico de transmisión (Hitachi, modelo H-7000).

Las imágenes de MET fueron analizadas con un programa de análisis de imagen IMAGIST II SYSTEM, P.G.T. (U.K.), para cuantificar el tamaño y forma de las partículas.

De acuerdo con la sección isoplethal $MgO \cdot CaO \cdot ZrO_2$ perteneciente al diagrama de equilibrio de fases ZrO_2 -CaO-MgO, calculada anteriormente (28), se seleccionó la composición 84.20 ZrO_2 , 7.90 CaO y 7.90 MgO (%molar), situada en las cercanías del punto invariante eutectoide de descomposición de la fase cúbica en las fases tetragonal y cúbica de la circonita.

La composición seleccionada se sometió a una molienda de alta energía durante 3h y los polvos obtenidos, una vez secados y tamizados, fueron prensados isostáticamente a 200Mpa. Se llevaron a cabo tratamientos térmicos a temperaturas de 1000°, 1200° y 1300 °C con subidas de 20 °C/min., estabilización durante 18 y 48 minutos y posterior enfriamiento brusco a temperatura ambiente. La evolución de las fases cristalinas y las microestructuras obtenidas en función de la temperatura y tiempo de tratamiento se siguió mediante DRX y microscopía electrónica de barrido (MEB; DSM-950). Para medir la densidad se utilizó el principio de Arquímedes usando mercurio como medio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Considerando polvo nanoparticulado al constituido por partículas de tamaño nanométrico, donde cada una de estas partículas está constituida por "cristalitos" unidos entre sí, formando unidades mayores denominadas "aglomerados" o "agregados" en función del grado de unión entre los cristalitos, el tamaño de partícula observado por ciertas técnicas viene dado por el tamaño de aglomerado o agregado. La aglomeración o agregación puede ser detectada comparando el tamaño de cristalito (medido por DRX o por MET) con el tamaño medio de partícula (medido por técnicas de dispersión de luz-láser y superficie específica).

La circonita comercial empleada está en forma de polvo atomizado, y presenta estructura monoclinica (Fig.1a). La superficie específica es 13.5 m²/g y el análisis granulométrico revela una distribución multimodal entre 0.1 y 10 µm (Fig. 2).

La dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) seleccionada fue suministrada en forma de polvo micronizado de elevada pureza. Mediante DRX se observa que no presenta impurezas (Fig. 3a). La superficie específica fue de 2.5 m²/g y el análisis granulométrico revela una ancha distribución de tipo bimodal entre 0.2 y 20 µm. (Fig. 4).

Los polvos fueron sometidos a distintos tiempos de molienda con el fin de optimizar el proceso de obtención de polvos nanoparticulados. Los resultados del análisis granulométrico mediante pulso láser quedan recogidos en las siguientes

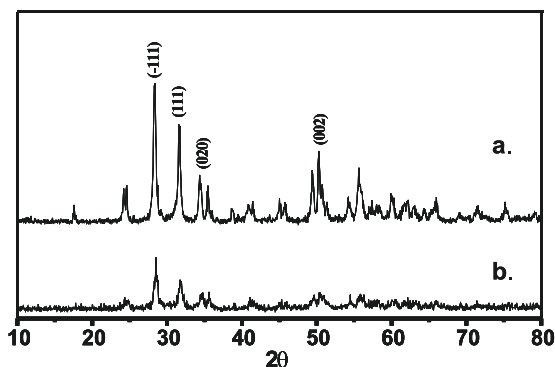


Fig.1 DRX de la ZrO₂ de partida (a) y molida 50 horas (b). Se indican las difracciones más características.

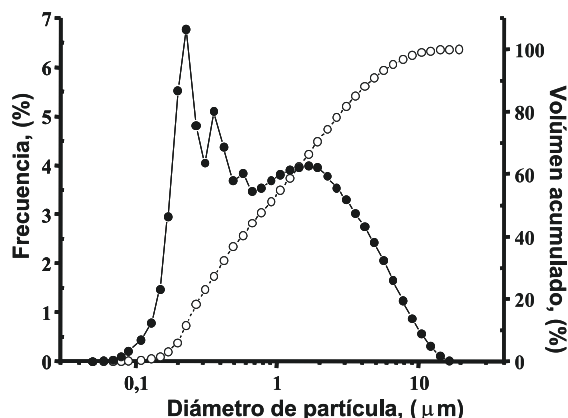


Fig.2 Análisis granulométrico de la ZrO₂ de partida.

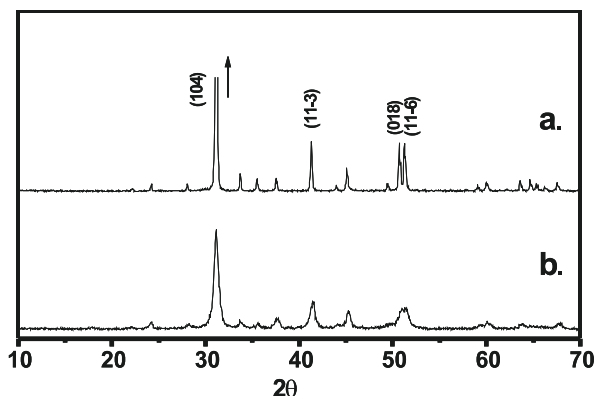


Fig.3 DRX de la CaMg(CO₃)₂ de partida (a) y molida 50 horas (b). Se indican las difracciones más características.

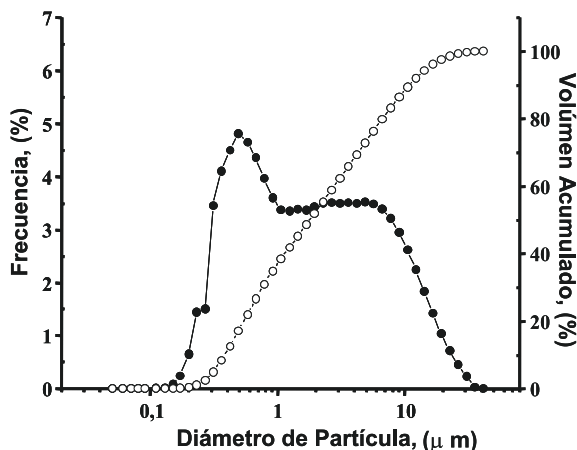


Fig.4 Análisis granulométrico de la CaMg(CO₃)₂ de partida.

figuras: en la figura 5 se puede observar el comportamiento de la circona a lo largo de la molienda. En esta figura se observa la disminución progresiva del tamaño de partícula hasta un límite de 33 horas a partir de las cuales se produce un aumento considerable del valor obtenido y esta técnica deja de ser válida para la determinación del tamaño de partícula. En el límite de 33 horas se puede ver un notable estrechamiento de la distribución del tamaño de partícula (Fig. 6) con respecto a la de partida.

La figura 7 recoge igualmente el comportamiento de la dolomita a lo largo de la molienda. En ella puede observarse como se produce la reducción del tamaño de partícula con el tiempo. Para 50 horas de molienda se repite el fenómeno observado en la circona, produciéndose de nuevo un aumento importante del tamaño. Para la dolomita la distribución granulométrica adopta un comportamiento monomodal a tiempos de molienda de 33 horas (Fig.8).

Estos resultados obtenidos por la técnica del analizador de pulso láser, nos indican que para polvos nanoparticulados se produce aglomeración de las partículas durante la medida en el seno de la solución acuosa, debido al aumento en la reactividad de las mismas como consecuencia de la fuerte deformación (disminución del tamaño de partícula y alta superficie específica) y de las imperfecciones estructurales inducidas ambas por la acción mecánica, que hacen que en la superficie se dé una disminución de los números de coordinación atómicos, lo que se traduce en un exceso de polarización superficial que va a activar la superficie aumentando la reactividad entre las partículas(29). Por tanto a la vista de estos resultados se planteó la determinación del tamaño de cristalito mediante Superficie Específica, Difracción de rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión.

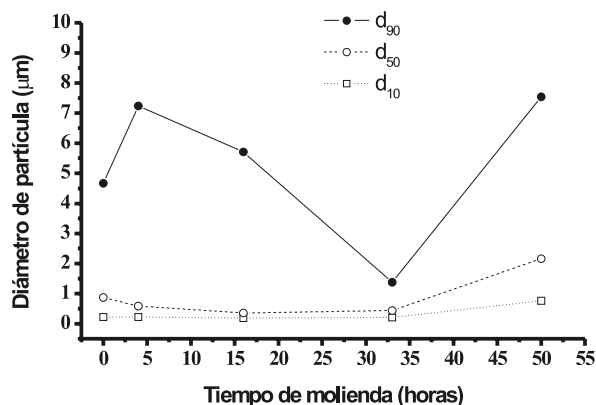
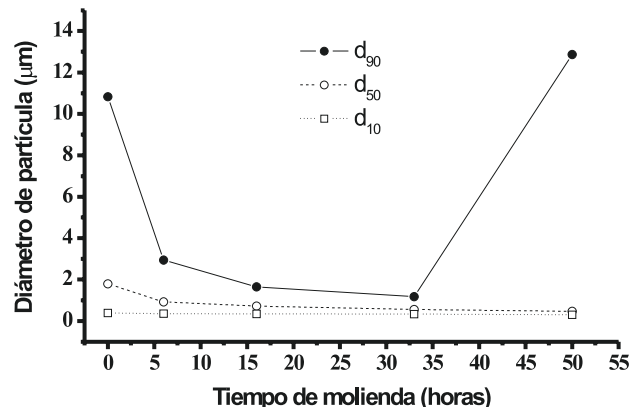
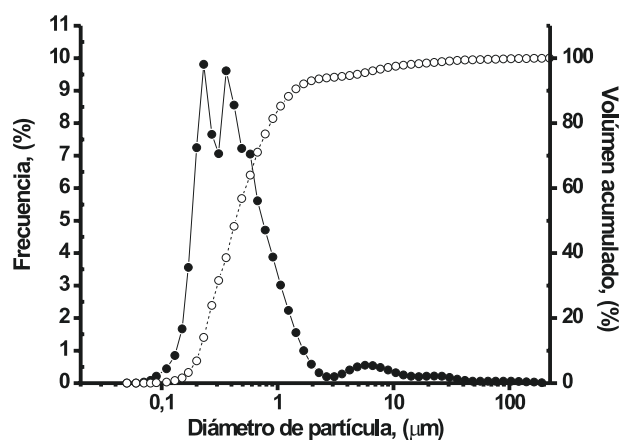
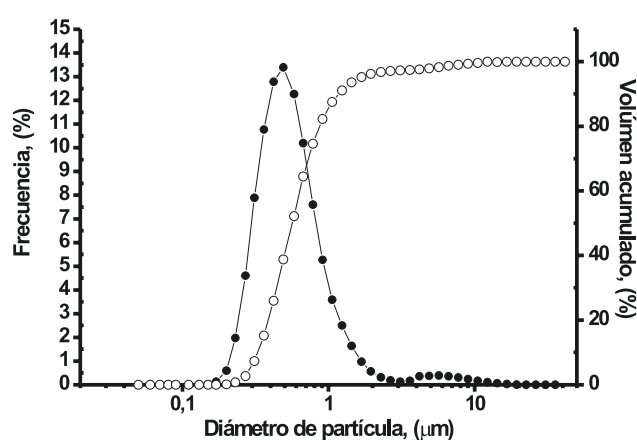
Se midió la superficie específica de los polvos molidos 50 horas obteniéndose valores para la circona de 25 m²/g y para la dolomita de 32.5 m²/g. Comparando estos valores con los de los polvos de partida (13.5 m²/g y 2.05 m²/g respectivamente) se ve un aumento en la superficie específica de los polvos, muy notable en el caso de la dolomita, lo que lleva asociado un incremento substancial en la reactividad de los mismos.

El tamaño de partícula para la circona y para la dolomita puede ser determinado de forma aproximada a partir de estas medidas de superficie específica empleando la siguiente ecuación(30):

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad [1]$$

donde D es el diámetro de partícula, ρ la densidad cristalográfica y S la superficie específica. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla I. Resaltar que el valor del diámetro de partícula a partir de medidas de superficie específica corresponde a una superficie que supone el 75 % de la teórica, ya que una fracción importante de área superficial en los cristalitos se pierde debido a los contactos entre los cristalitos y las zonas de los mismos que quedan sin detectar(16) de ahí que los valores reales de tamaño de cristalito se deban ajustar más a los obtenidos por DRX y MET, cuya determinación se detalla a continuación.

Los difractogramas de la ZrO₂ y de la CaMg(CO₃)₂ molidas 50 horas (figuras 1b y 3b) muestran que la anchura de las bandas ha aumentado debido a la disminución del tamaño de cristalito por efecto de la molienda. Así mismo se observa una disminución en la intensidad de los picos de DRX, debido a la creación de defectos cristalinos y a una pérdida de cristalinidad en los materiales dando lugar a cierta amorfización.

Fig.5 Variación del diámetro de partícula de la ZrO_2 con el tiempo de molinda.Fig.7 Variación del diámetro de partícula de la $CaMg(CO_3)_2$ con el tiempo de molinda.Fig.6 Análisis granulométrico de la ZrO_2 molida 33 horas.Fig.8 Análisis granulométrico de la $CaMg(CO_3)_2$ molida 33 horas.

Se llevó a cabo un análisis del perfil de las líneas de difracción de rayos X mediante análisis de la relación entre la integral de la anchura y la anchura a media altura de los picos de difracción(31), tomando como funciones de ajuste de la anchura de los picos la suma de las funciones de Gauss y Lorentz. Las contribuciones debidas a los $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ fueron deconvolucionadas en el programa de evaluación de datos de DRX (Diffract Plus EVA 6.0 Software) que fue usado igualmente para determinar las posiciones de los picos y las fases presentes.

Asumiendo que la anchura de las líneas de DRX para polvos con un tamaño de partícula menor a los 100 nm es debida a: a) anchura instrumental, b) tamaño de cristalito y c) microtensiones (tensiones a nivel atómico), fue necesario la separación de estos tres componentes para llevar a cabo la determinación del tamaño de cristalito.

La anchura debido al tamaño de cristalito viene dada por la ecuación de Scherrer(31):

$$\beta_c = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl}} \cdot \cos \theta \quad \{2\}$$

donde β_c es la anchura corregida a la mitad del pico de máxima intensidad, D_{hkl} es el tamaño aparente de cristalito en la dirección hkl correspondiente al pico de máxima intensidad, K es un factor de forma que está comprendido entre 0.9-1 y θ es el ángulo de Bragg del pico de máxima intensidad. La contribución de las microtensiones a la anchura del pico viene dada por la expresión de Stokes y Wilson:

$$\beta_t = \eta_{hkl} \cdot \tan \theta \quad \{3\}$$

donde η_{hkl} son las microtensiones en la dirección hkl.

Las microtensiones y el tamaño efectivo fueron estimados por combinación de las ecuaciones anteriores, considerando una distribución de Cauchy para ambas contribuciones, lo que se tradujo en la ecuación de Hall's(32):

$$\beta_{hkl} = \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl}^0} + \eta_{hkl} \cdot \tan \theta \quad \{4\}$$

donde β_{hkl} es la anchura corregida total a la mitad del pico de máxima intensidad y D_{hkl}^0 el tamaño efectivo de cristalito.

TABLA I. TAMAÑO DE PARTÍCULA/CRISTALITO DETERMINADO A PARTIR DE DIFERENTES TÉCNICAS.

		ZrO_2 de partida	ZrO_2 molida 50 h.	$CaMg(CO_3)_2$ de partida	$CaMg(CO_3)_2$ molida 50 h.
	Tamaño de partícula				
Tamaño de cristalito	Análisis pulso láser (d_{50})	0.87 μm	0.44 μm	1.79 μm	0.47 μm
	Superficie Específica (m^2/g)	76 nm	40 nm	1 μm	63 nm
	M.E.T.	100 nm	20 nm	4 - 5 μm	18 nm.
	Difracción de Rayos X	26 nm	24 nm	88 nm	22 nm

La relación obtenida entre el tamaño de cristalito efectivo y las microtensiones en los polvos molidos de circonita y dolomita de acuerdo a la ecuación {4} indicaron que la contribución de las microtensiones a la anchura del pico es prácticamente despreciable. Los tamaños de cristalito aparente fueron determinados aplicando la ecuación {2} y quedan recogidos en la Tabla I.

Por MET se ha determinado el tamaño de cristalito de los polvos de los materiales de partida y molidos a distintos tiempos. En la imagen de MET para la circonita molida 33 horas (Fig.9) se observan partículas esféricas con un tamaño aproximado de 60 nm. En la imagen de MET para la circonita molida 50 horas (Fig.10) se observa un número reducido de partículas con contorno esférico, textura fina y de tamaño aproximado de 60 nm, que recuerdan a las de 33 horas. Estas partículas están rodeadas de aglomerados de un tamaño alrededor de 100 nm,

formadas por cristalitos de forma irregular con un tamaño alrededor de 15nm (Fig.11).

En la imagen de MET de la dolomita de partida (Fig.12) se observan partículas de forma alargada con bordes irregulares con un tamaño comprendido en un intervalo de 2-6 μm . En la imagen de MET de la dolomita molida 50 horas (Fig.13) se observan partículas con un tamaño alrededor de 80 nm con forma irregular y de contorno angular que están agrupados formando aglomerados de mayor tamaño. A mayores aumentos (Fig.14) es posible observar que estos aglomerados están constituidos por cristalitos con un tamaño alrededor de 18 nm. La creación de partículas con forma de placas irregulares y la presencia de defectos en las mismas, es debido a la acción de las fuerzas de cizalla generadas por el proceso de atrición mecánica durante la molienda de alta energía.

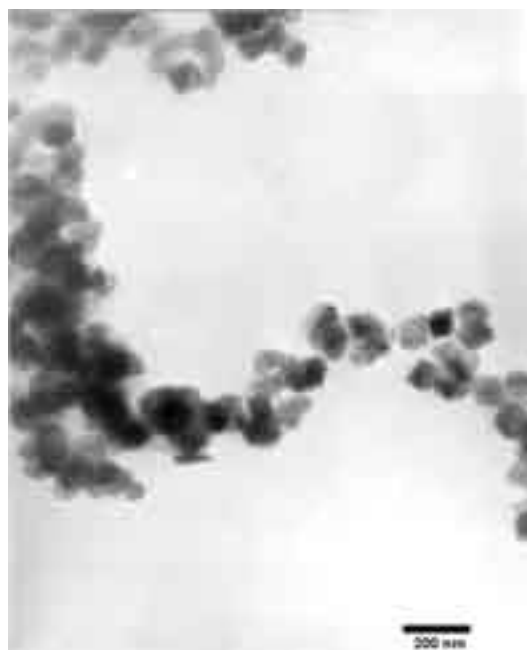


Fig. 9 Imágen MET de la ZrO₂ molida 33 horas.

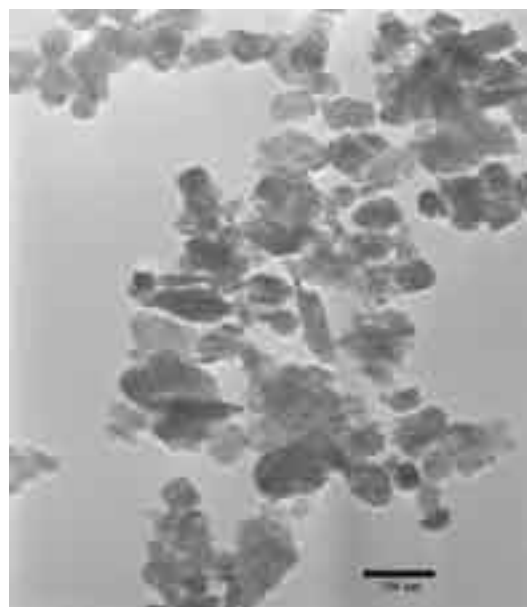


Fig. 10 Imágen MET de la ZrO₂ molida 50 horas.



Fig. 11 Imágen MET: aglomerado de cristalitos de ZrO₂ molida 50 horas.



Fig.12 Imágen MET de la Dolomita de partida.

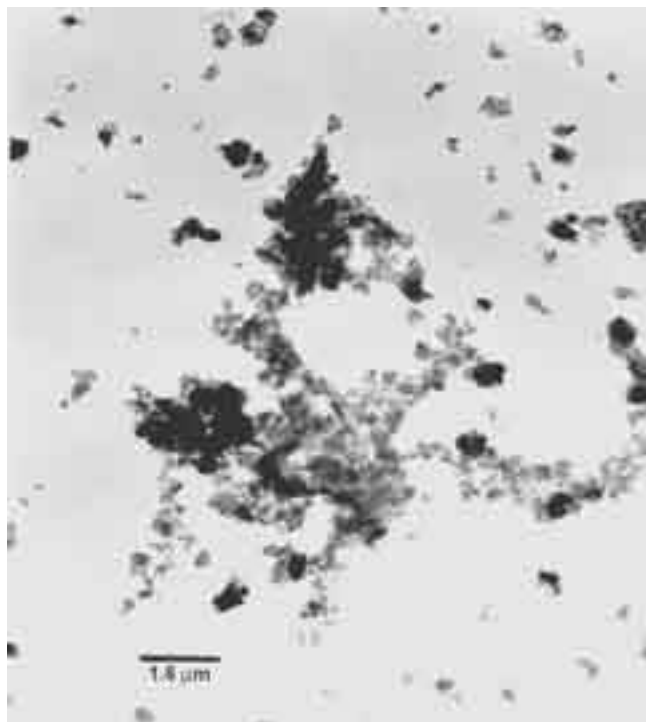


Fig. 13 Imágen MET de Dolomita molida 50 horas.

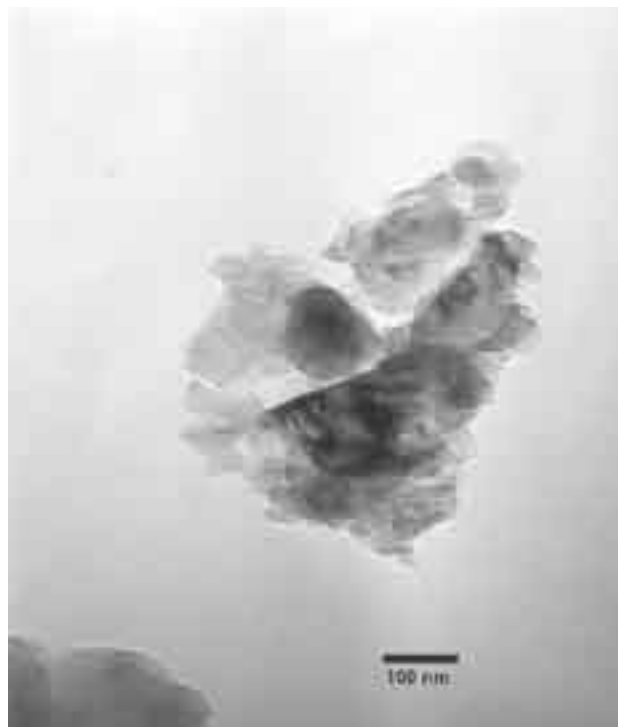


Fig. 14 Imágen MET: aglomerado de cristalitas de dolomita molida 50 horas.

Comparando la dolomita molida 50 horas con la dolomita de partida es visible como las partículas iniciales, bloques alargados con forma irregular de 2-6 μm , se han fracturado por efecto de la molienda dando lugar a cristalitas con un tamaño alrededor de 18 nm. Estos resultados muestran que como era de esperar la atrición mecánica es más efectiva para el caso de la dolomita (que posee grupos carbonato) dando lugar a polvos con una alta superficie específica, bajo tamaño de partícula y una alta amorfización del material como se demostró anteriormente por DRX.

El presente estudio ha permitido determinar las características óptimas para obtener materiales de circonita (Ca,Mg-PSZ) nanocristalina mediante mezcla de polvos, previamente molidos, de circonita monoclínica y dolomita con estequiometría adecuada (84.20 ZrO_2 , 7.90 CaO y 7.90 MgO , %molar) y seleccionada a partir de la región isoplethal $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ propuesta anteriormente por Serena y col.(28).

Tratamientos térmicos a baja temperatura (1000°C/18 min.) dan lugar a materiales con una densidad de $\approx 90\%$ respecto a la teórica y una microestructura formada por granos con un tamaño aproximado de 100 nm (Fig.15). Las fases observadas por DRX son monoclínica, cúbica y tetragonal. La existencia de circonita monoclínica informa de que la temperatura y tiempo empleados no han sido suficientes para que la transformación sea completa.

Tratamientos a 1200°C/48 min y 1300°C/18 min dieron lugar a materiales de circonita (Ca, Mg-PSZ) bien sinterizados con densidades próximas a las teóricas (96-98%), con un crecimiento pequeño de grano, aspecto remarcable si se compara con los materiales de PSZ que generalmente se obtienen por otros procesos(33). El estudio por DRX de estas muestras (Fig.16) confirma que el material está compuesto por las fases cúbica y tetragonal. La existencia de circonita tetragonal en la matriz de circonita cúbica se pudo comprobar llevando a cabo un di-

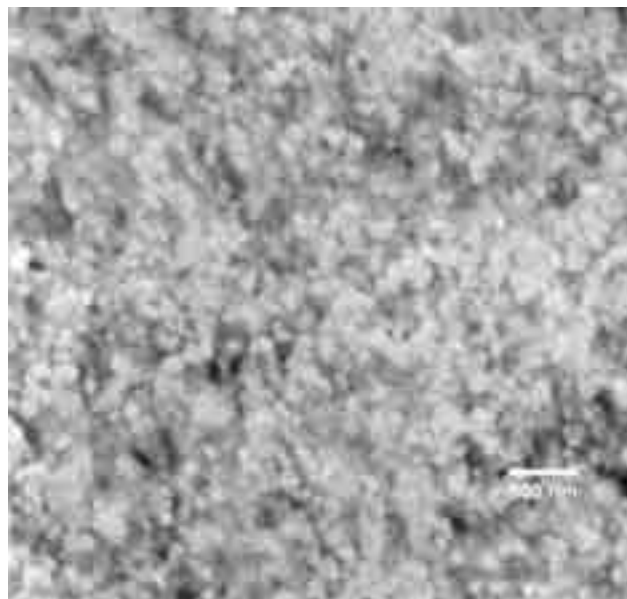


Fig. 15 Imágen MEB de la muestra tratada a 1000°C/18 minutos.

fractograma de rayos-X a una velocidad de barrido de 0.05°/2 θ y tiempos de 10 segundos en el intervalo 73-75° (2 θ). En la figura 16 se muestra la existencia de la familia de planos {400} de la fase cúbica, {004} y {220} de la fase tetragonal junto con las deconvoluciones de los mismos. En la caracterización microestructural de estas muestras (Fig.17) se observan precipitados esféricos muy pequeños ($\sim 30\text{-}40\text{ nm}$) de circonita tetragonal, similares a los producidos durante el enfriamiento para ciertas composiciones en los sistemas Ca-ZrO_2 y MgO-ZrO_2 (34,35).

Tratamientos a tiempos mayores (1300°C/48 min) dieron como resultado el crecimiento de la fase tetragonal a partir de los precipitados esféricos obteniéndose el engrosamiento de ciertos de ellos (Fig.18). Tratamientos posteriores a temperaturas superiores permitieron establecer la existencia de la fase cúbica como única fase estable, concordando esto último con la sección isoplethal anteriormente calculada (28).

En general los materiales de PSZ que aparecen en la literatura (24,33-37) con densidades semejantes a las obtenidas en el presente trabajo han sido tratados en el intervalo de temperaturas de 1700°C-2100°C presentando tamaños de grano para la fase cúbica y tetragonal de la zircona mucho más elevados (50-200 μm y $\sim 1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente) y necesitando largos periodos de envejecimiento para poder cristalizar la fase tetragonal.

Los resultados obtenidos en la optimización del tamaño de partícula muestran que la molienda de alta energía es efectiva para la obtención de polvo nanoparticulado tanto de zircona monoclinica como de dolomita. El efecto obtenido es un incremento substancial de la energía libre superficial de las partículas y una disminución de los caminos de difusión, lo que provoca un aumento en la reactividad de los polvos resultantes pudiéndose obtener materiales de Ca,Mg-PSZ bien sinterizados a baja temperatura (1200°C).

5. CONCLUSIONES

- La activación mecánica ha resultado ser más efectiva para la dolomita que para la zircona. Este proceso permitió obtener cristalitos entre 15 y 20 nm y aglomerados de dichos cristalitos con un tamaño medio menor de 100 nm para ambos materiales.

- Se han obtenido circonas parcialmente estabilizadas (Ca,Mg-PSZ) nanocrystalinas con densidades del 98 % respecto a la teórica, a temperaturas tan bajas como 1200°C. La composición elegida da lugar a una solución sólida de CaO y MgO en la ZrO_2 a las temperaturas de trabajo y proporciona la formación de precipitados nanocrystalinos de fase tetragonal en una matriz de zircona cúbica.

- La microestructura de estos materiales consiste en una matriz cúbica de granos de zircona con un tamaño entre 2-5 μm conteniendo precipitados de zircona tetragonal con un tamaño medio aproximado de 30 nm para las temperaturas mas bajas y hasta 200 nm en el caso de las muestras a 1300°C/48 min.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de los proyectos CAM 07N/0038/2001 y CICYT MAT 2001-941.

BIBLIOGRAFÍA

1. M.J. Mayo: "Processing of Nanocrystalline Ceramics From Ultrafine Particles", International Materials Reviews Vol. 41 No.3., 1996.
2. H. Gleiter: "Nanocrystalline Materials", Progress in Materials Science Vol. 33, pp. 223-315, 1989.
3. R. W. Siegel: "Nanostructured Materials: Mind Over Matter", Nanostructured Materials, Vol. 3, pp. 1-19, 1993.
4. K. Niihara: "New Design Concept of Structural Ceramics: Ceramics Nanocomposites", Journal of The Ceramic Society of Japan, 99 [10] 1991.

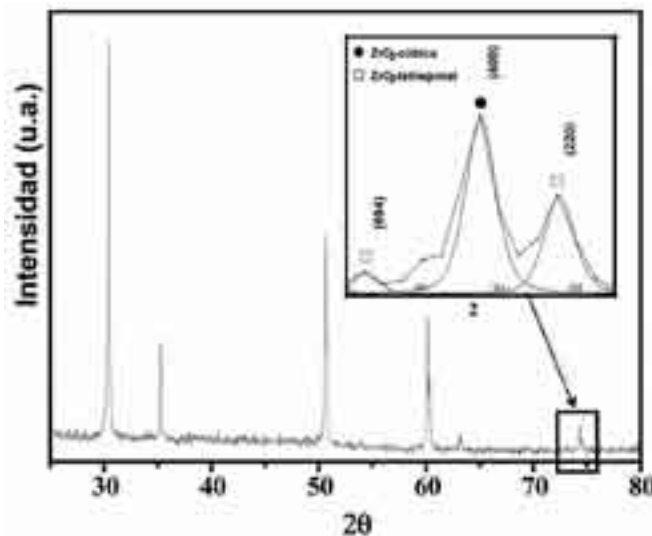


Fig. 16 DRX de la muestra tratada a 1200°C/48 minutos. La zona ampliada muestra la deconvolución de los picos de DRX pertenecientes a la familia de planos {400} de las fases cúbica y tetragonal de la zircona en el intervalo 73-75° 2θ .

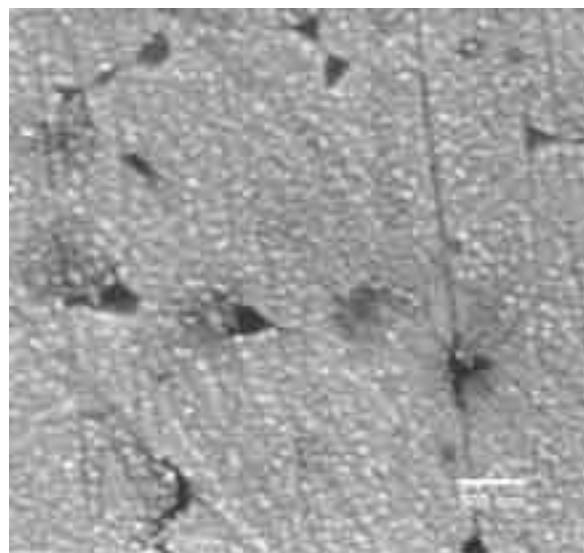


Fig. 17. Imagen de MEB de la muestra tratada a 1300°C/18 minutos.

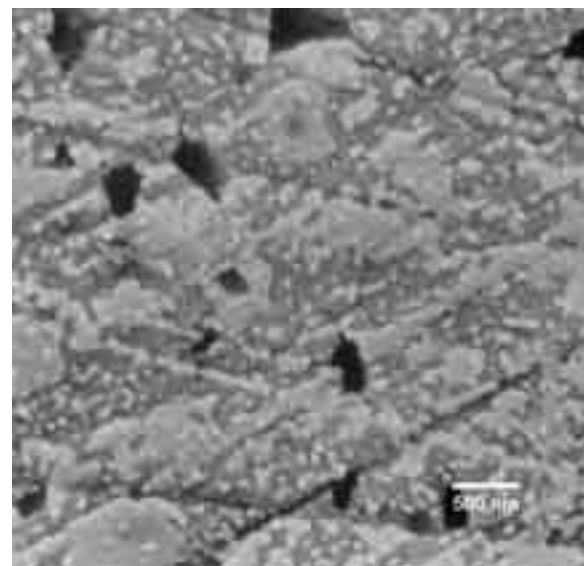


Fig. 18. Imagen de MEB de la muestra tratada a 1300°C/48 minutos.

5. C.C. Koch: "The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: a Review", *Nanostructured Materials* Vol. 2, pp. 109-129, 1993.
6. F.H. (Sam) Froes et al.: "Synthesis of Nanocrystalline Materials - an Overview", *Materials Science and Engineering A301* (2001) 44-53.
7. H.J. Fecht: "Nanostructure Formation by Mechanical Attrition", *Nanostructured Materials*, Vol. 6, pp. 33-42, 1995.
8. C. Suryanarayana: "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184.
9. Z. Brankovic et al.: "Mechanochemical Synthesis of PZT Powders", *Materials Science and Engineering*, 345 (2003) 243-48.
10. Kenneth J.D. MacKenzie et al.: "Mechanochemical Processing of Sialon Compositions", *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2002).
11. Kalpana Awasthi et al.: "Ball-Milled Carbon and Hydrogen Storage", *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 425-432.
12. J.M. Xue et al.: "Functional Ceramics of Nanocrystallinity by Mechanical Activation", *Solid State Ionics* 151 (2002) 403-412.
13. Jadambaa Temuujin et al.: "Effect of Mechanochemical Treatment on the Synthesis of Calcium Dialuminate", *J. Mater. Chem.* 2000. 10. 1019-1023.
14. P.N. Kuznetsov et al.: "Ultra Fast Synthesis of Metastable Tetragonal Zirconia by Means of Mechanochemical Activation", *Applied Catalysis A: General* 227 (2002) 299-307.
15. L.B. Kong et al.: "MgAl₂O₄ Spinel Phase Derived From Oxide Mixture Activated by a High-Energy Ball Milling Process", *Materials Letters* 56 (2002) 238-243.
16. G. Skandan: "Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics", *Nanostructured Materials*, Vol. 5, No. 2, pp. 111-126, 1995.
17. S.Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Eds., "Science and Technology of Zirconia III," *Advances in Ceramics*, Vols. 24A and 24B. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1986.
18. S.Appel, R. Clasen, A. Chkourankov, H. Natter, R. Hempelmann, S. Schlabach, B. Xu and D. Vollath: "Comparative Investigation of Al₂O₃- and ZrO₂ Nanopowders Synthesized by Different Methods", p.p. 585-600 in *Ceramic Engineering and Science Proceedings* vol. 23, Issue 4, "26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B", Cocoa Beach, Florida, January 13-18, 2002. Ed. H.T. Lin and M. Singh, The American Ceramic Society.
19. S.K. Tadokoro, E.N.S. Muccillo: "Synthesis and Characterization of Nanosized Powders of Yttria-Doped Zirconia", *J. of Alloys and Compounds* 344 (2002) 186-189.
20. D. G. Lamas et al.: "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Powders for Partially Stabilized Zirconia Ceramics", *J. European Ceramic Soc.* 18 (1998) 1217-1221.
21. U. Betz et al.: "Microstructural Development During Final-Stage Sintering of Nanostructured Zirconia Based Ceramics", *Materials Science and Engineering A281* (2000) 68-74.
22. S.D. Ramanurthi, et al.: "Nanometer-Sized ZrO₂ Particles Prepared by a Sol-Emulsion-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [9] 2760-63 (1990).
23. Pol Duwez et al.: "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia", *J. Am. Ceram. Society*, May 1, 1952.
24. R.M. Dickerson and A.H. Heuer: "Precipitate Morphology in Ternary MgO, CaO-Partially-Stabilized Zirconias", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [4] 833-40 (1993).
25. V.S. Stubican and J.R. Hellmann: "Phase Equilibria in Some Zirconia Systems", pp.25-36 IN *Advanced Ceramics*, Vol 3, Science and Technology of Zirconia. Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
26. Joanna R.Groza: "Nanosintering", *Nanostructured Materials*, Vol 12, pp.987-992, 1999.
27. A. Kats-Demyanets et al.: "Grain Growth Control in Nanocrystalline Oxide Ceramics", *Nanostructured Materials*, Vol 6, pp. 851-854, 1995.
28. S. Serena, M.A. Sainz, S. de Aza, A. Caballero, "Thermodynamic assessment of the System ZrO₂-CaO-MgO using new experimental results. Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO₂", enviado al *J. Am. Ceram. Soc.*
29. J.C. Ray et al.: "Formation of Cr³⁺ Stabilized ZrO₂ Nanocrystals in a Single Cubic Metastable Phase by a Novel Chemical Route with a Sucrose-Polyvinyl Alcohol Polymer Matrix", *Materials Letters* 48 (2001) 281-291.
30. R.C. Garvie: "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 69, No. 4, April 1965.
31. Klug H.P. and Alexander I.E.: "X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials". Ed. John Wiley and Sons, New York, 1974.
32. B. Lönnberg: "Characterization of Milled Si₃N₄ Powder Using X-Ray Peak Broadening and Surface Area Analysis", *Journal of Materials Science* 29 (1994) 3224-3230.
33. J.F. Jue: "Fabrication, Microstructural Characterization, and Mechanical Properties of Polycrystalline T'-Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [12] 3650-57 (1990).
34. R.R.Hugan and R.H.J.Hannink: "Precipitation During Controlled Cooling of Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [7] 556-63 (1986)
35. V.Lanteri et al.: "Morphology of Tetragonal Precipitates in Partially Stabilized ZrO₂", *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [7] 564-69 (1986).
36. E.P. Butler and A.H. Heuer: "Grain-Boundary Phase transformations During Aging of a Partially Stabilized ZrO₂- A liquid-Phase Analogue of Diffusion-Induced Grain-Boundary Migration (DIGM) (?)", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [4] 197-202 (1985).
37. J.M. Marder et al.: "Precipitation From Cubic ZrO₂ Solid Solutions", *Acta metall.* Vol.31, No.3, pp.387. 1983.

Recibido: 04.06.03

Aceptado: 07.07.03

